

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

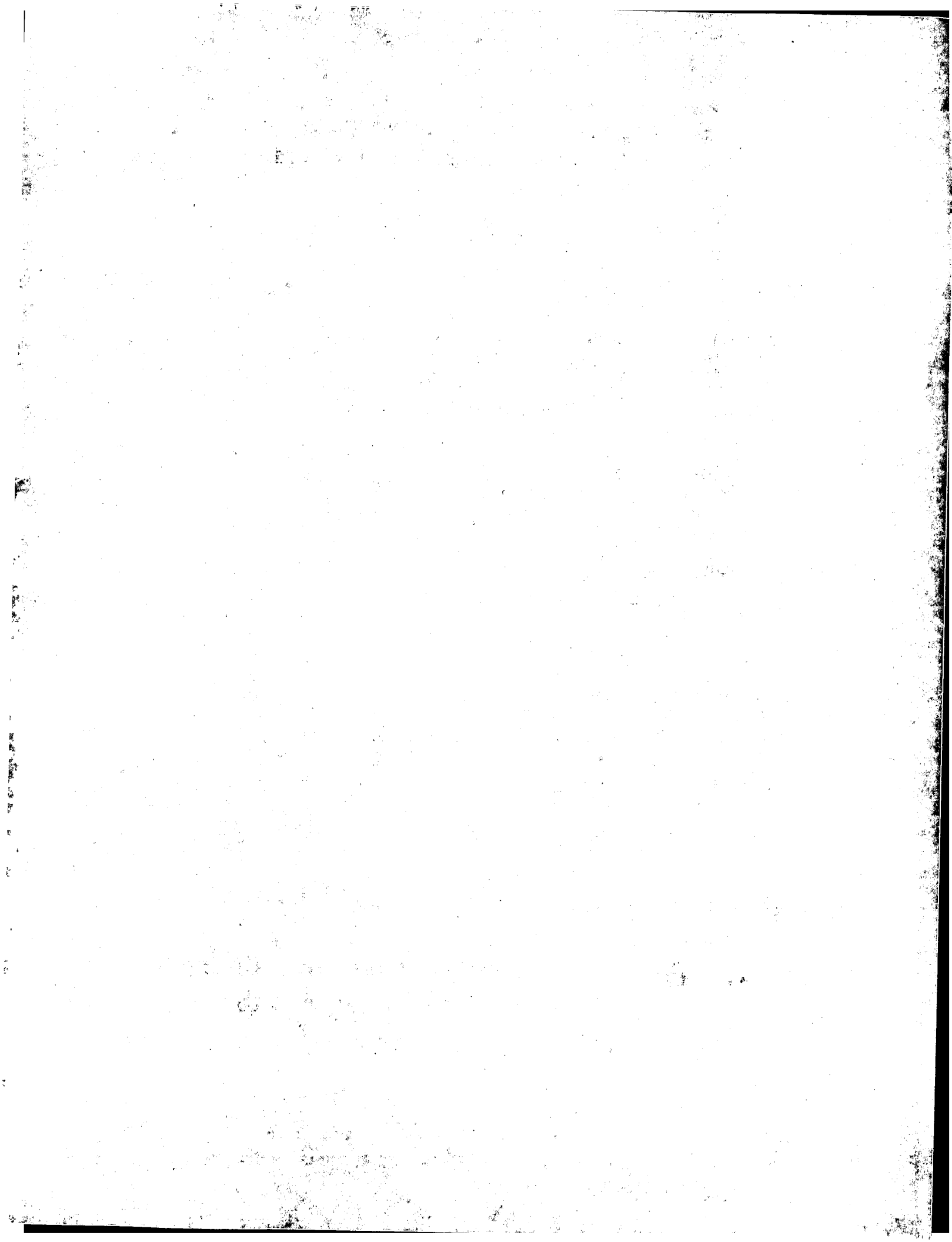
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**





**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant : Massimo Rossi et al.  
Serial No.: 10/799,269  
Filed: March 12, 2004  
Title: RADIOPAQUE AND ASEPTIC MATERIAL FOR IMPRESSION-TAKING  
Docket No.: 36494

**LETTER**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Enclosed is a certified copy of European Patent Application No. 03425317.9; the priority of which has been claimed in the above-identified application.

Respectfully submitted,

PEARNE & GORDON LLP

By John P. Murtaugh  
John P. Murtaugh, Reg. No. 34226

1801 East 9th Street, Suite 1200  
Cleveland, Ohio 44114-3108  
(216) 579-1700

Date: apr. 7, 2004

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on the date indicated below.

John P. Murtaugh

Name of Attorney for Applicant(s)

April 7, 2004 John P. Murtaugh  
Date Signature of Attorney





**Europäisches  
Patentamt**

**European  
Patent Office**

**Office européen  
des brevets**

**Bescheinigung**

**Certificate**

**Attestation**

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

**Patentanmeldung Nr.    Patent application No.    Demande de brevet n°**

03425317.9

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

**R C van Dijk**





Anmeldung Nr:  
Application no.: 03425317.9  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 16.05.03  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

ZHERMACK S.p.A.  
Via Bovazecchino, 100  
I-45021 Badia Polesine (Prov. Rovigo)  
ITALIE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Radiopaque and aseptic material for impression-taking for use in implantodontics

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

A61K6/00

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT RO SE SI SK TR LI





## **MATERIALE DA IMPRONTA STERILE E RADIO-OPACO PER L'IMPIEGO IN IMPLANTOPROTESI.**

\*\*\*\*\*

La presente invenzione si riferisce ad un materiale da impronta sterile e radio-  
5 opaco. Inoltre, la presente invenzione si riferisce all'impiego di detto materiale  
in implantoprotesi.

E' noto che l'obiettivo della chirurgia implantare è quello di inserire un  
impianto endosseo in posizione ed angolazione appropriata in modo che possa  
essere usato come pilastro protesico.

10 E' noto inoltre che, in implantoprotesi, con il termine di "impronta" si intende il  
rilevamento della posizione tridimensionale dell'impianto (fixture).

Esistono varie tecniche implantologiche, riassumibili in cinque possibili opzioni  
di cui tre riguardano la protesi fissa e le altre due interessano la protesi mobile.

Le tecniche per la protesi fissa possono sostituire dentizioni parziali o totali e  
15 possono essere sia avvitate che cementate.

E' noto sul mercato una vasta gamma di impianti, i quali possono essere  
classificati in vari modi. Le distinzioni più logiche sono quelle che si basano  
sulla interfaccia impianto/abutment, sulla forma dell'impianto e sulla superficie  
di contatto osso/impianto.

20 Inoltre, sono note anche varie tecniche implantari tra le quali viene scelta una  
tecnica specifica in funzione della situazione che si presenta.

Le tecniche principali di impronta in implantologia si differenziano  
sostanzialmente per il modo in cui il transfer viene fissato nell'impronta. Nel  
metodo indiretto il "copying transfer" viene inserito nell'impronta,  
25 successivamente alla presa di impronta, e ad esso viene fissato l'analogo mentre

nella tecnica diretta il transfer diventa parte integrante dell'impronta.

Invece, una tecnica abbastanza critica è quella che richiede la presa di impronta immediatamente dopo l'inserimento dell'impianto. Comunemente detta tecnica è denominata "carico immediato".

5 Come è noto lo scopo della tecnica del carico immediato è quello di fornire al paziente una soluzione protesica immediata mediante una protesi provvisoria ancorata sugli impianti.

Le analisi condotte con gruppi test hanno dimostrato che è possibile caricare gli impianti immediatamente dopo l'inserimento dell'impianto mediante protesi che  
10 connettono rigidamente gli impianti tra di loro. La percentuale di successo è maggiore dell'85%.

Il carico immediato si può adottare nei seguenti casi:

- mandibole complicatamente edentule con overdenture su impianti;
- protesi fissa nella mandibola completamente edentula;
- 15 - protesi fissa nel mascellare edentulo;
- ponti e corone singole.

Il carico immediato degli impianti richiede, oltre alla biocompatibilità necessaria per qualsiasi tecnica implantare, la possibilità di ottenere un'elevata stabilità degli impianti stessi.

20 I siti implantari vengono preparati seguendo i protocolli consigliati dalle case produttrici di impianti.

E' noto che prima di procedere ad innestare l'impianto si eseguono incisioni profonde della gengiva fino al contatto con l'osso.

La mucosa dev'essere scollata dal periostio e si prepara il sito implantare con  
25 particolari strumenti rotanti. Successivamente, marcata la posizione

dell'impianto, si esegue un foro pilota e si procede, alternando frese di diametro crescente, alla definizione della sede ove verrà inserito l'impianto. Ultimata la preparazione del sito implantare, si procede ad avvitare l'impianto. Infine, con una soluzione salina si irriga l'area per rimuovere detriti e frammenti d'osso, quindi si suturano i lembi dei tessuti molli.

In implantologia una potenziale causa di errori protesici è rappresentata da una non corretta tecnica di impronta e da una non adeguatezza dei materiali utilizzati.

Pertanto, rimane la necessità di poter disporre di opportuni materiali da impronta aventi specifiche caratteristiche da poter consentire il loro utilizzo in implantologia.

Un materiale di impronta specifico per implantologia deve quindi garantire il perfetto ed immutabile posizionamento del transfer e quindi dell'analogo nel modello in gesso in modo da evitare errori dovuti a rotazioni e disallineamenti.

Le caratteristiche di un materiale da impronta che maggiormente garantiscono queste proprietà sono:

- ritiro dimensionale, recupero elastico (recovering from deformation) e rigidità.

Oltre che essere rigido, il materiale dev'essere elastico e, comunque, non deformabile.

Considerato che le sollecitazioni maggiori si hanno durante la rimozione dell'impronta le deformazioni devono tutte rientrare nella dimensione originale e il materiale non deve subire snervamenti ma subire una rottura in modo che la maggior parte dell'impronta rimanga integra.

Il basso allungamento è inoltre garanzia di bassa elasticità e quindi di rigidità. Il materiale deve però essere sufficientemente elastico in modo da poter essere

tolto senza fatica dalla bocca del paziente.

Inoltre, prevedendo in implantologia l'impiego di portaimpronte anche fenestrati si rende necessario l'uso di un materiale da impronta avente un comportamento reologico non-newtoniano pronunciato (shear thinning) in quanto l'utilizzo di portaimpronte fenestrati nella tecnica diretta richiede che il materiale di impronta abbia una fluidità tale da riprodurre i dettagli e, allo stesso tempo, una fluidità non troppo elevata altrimenti uscirebbe dall'apertura ricavata per far uscire i transfer.

Pertanto, rimane la necessità di poter disporre di opportuni materiali da impronta aventi specifiche caratteristiche da poter consentire il loro utilizzo in implantologia.

Tra gli errori contemplati nel protocollo post-chirurgico, uno di quelli che possono portare al fallimento dell'impianto è rappresentato dalla presenza di possibili residui di materiale da impronta che potrebbero rimanere intrappolati nei tessuti molli all'interno della ferita.

Le conseguenze sono la possibile infiammazione ed infezione perimplantare.

Infatti, in caso di infiammazione gengivale, osserviamo una più marcata incidenza di infezioni dei siti perimplantari, rispetto ai siti pericoronali. In queste circostanze l'infiammazione è più pronunciata ed il processo infiammatorio va più in profondità con uno svolgimento più veloce attorno agli impianti rispetto ai denti naturali.

I residui di materiale da impronta provocano complicanze chirurgiche precise che si possono classificare come complicanze postimplantari o complicanze biologiche.

In presenza di infezione attiva, (come nel caso di sanguinamento o gonfiore) è

necessario intervenire chirurgicamente per la pulizia del sito.

Pertanto, rimane ancora la necessità di poter disporre di opportuni materiali da impronta aventi specifiche caratteristiche da poter consentire il loro utilizzo in implantologia.

5      Così l'individuazione di possibili residui o frammenti di materiale da impronta intrappollati nei tessuti molli all'interno della ferita può essere eseguita con una radiografia panoramica o una radiografia endorale.

In generale, le radiografie vengono eseguite immediatamente dopo l'inserzione degli impianti oppure, nel caso del carico immediato, dopo circa dieci giorni.  
10      dall'intervento.

Quindi, ancora una volta, rimane la necessità di poter disporre di opportuni materiali da impronta per l'impiego in implantologia allo scopo di prevenire precocemente le possibili complicanze post-operatorie.

La formazione di frammenti si può avere soprattutto nel caso di impronte in  
15      impianti parziali nei quali sono presenti sottosquadri e spazi ristretti intradentali. In pratica, allo stato attuale non è disponibile un materiale da impronta per implantologia in grado di permettere la prevenzione di possibili complicanze post-operatorie mediante l'individuazione di residui o frammenti di materiale da impronta rimasti nei tessuti molli all'interno della ferita.

20      Uno scopo della presente invenzione è quello di realizzare un materiale da impronta radio-opaco.

Un altro scopo della presente invenzione è quello di realizzare un materiale da impronta sterile, asettico esente da agenti patogeni (germi, microrganismi, virus ed altre forme dannose all'organismo) che non produce o sviluppa agenti  
25      patogeni.

Un altro scopo della presente invenzione è quello di realizzare un materiale da impronta biocompatibile con i tessuti.

Un altro scopo della presente invenzione è quello di realizzare un materiale da impronta con caratteristiche reologiche, meccaniche specifiche per l'impiego  
5 (come materiale da impronta) in implantoprotesi.

Questi scopi ed altri ancora che risulteranno chiari dalla descrizione dettagliata che segue sono stati raggiunti dalla Richiedente la quale ha realizzato un materiale da impronta avente specifiche caratteristiche da consentire il loro utilizzo in implantoprotesi.

10 Forma un primo oggetto della presente invenzione un materiale da impronta sterile e radio-opaco per implantologia, le cui caratteristiche sono riportate nell'unità rivendicazione.

Forma un altro oggetto della presente invenzione un procedimento di preparazione di un materiale da impronta sterile e radio-opaco per  
15 implantologia, le cui caratteristiche sono riportate nell'unità rivendicazione.

Forma un ulteriore oggetto della presente invenzione l'impiego di un materiale da impronta sterile e radio-opaco in implantologia, le cui caratteristiche sono riportate nell'unità rivendicazione.

Ulteriori forme di realizzazione preferite, e non limitative, della presente  
20 invenzione sono riportate nelle unità rivendicazioni dipendenti:

Il materiale da impronta sterile e radio-opaco, oggetto della presente invenzione, comprende un silicone di addizione o una miscela di siliconi di addizione in proporzioni variabili tra loro in funzione delle caratteristiche che si vogliono conferire al materiale da impronta.

25 I siliconi di addizione sono sostanze biocompatibili con i tessuti.

E' infatti generalmente noto (K.J. Anusavice et al.; Phillips' Science of Dental Materials X edition, 1996, pagina 147, W.B.Saunders Company) che i polieterei hanno prodotto la maggiore citotossicità cellulare e il piu' basso numero di cellule vitali dopo molteplici esposizioni. Contrariamente a quanto si può  
5 pensare per il loro contenuto di ossido di piombo i polisolfuri presentano la piu' bassa citotossicità ma, per le loro caratteristiche organolettiche, non sono adatti a questa applicazione. Pur essendo i siliconi biologicamente inerti si può ammettere però che i siliconi di condensazione, contenendo composti dello stagno, non siano del tutto neutri nei confronti dei tessuti cellulari

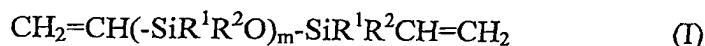
10 Generalmente i siliconi per addizione sono bicomponenti, le singole componenti denominate base (B) e catalizzatore (A) sono conservate separatamente. La componente B e la componente A ed, eventualmente, altre componenti descritte in seguito vengono miscelate tra loro al momento dell'impiego secondo gli insegnamenti noti all'esperto del settore, in funzione delle caratteristiche che si  
15 vogliono conferire al materiale.

Per esempio, il loro rapporto di miscelazione può essere compreso da 1:10 a 10:1; preferibilmente è 1:1. Alternativamente, può essere 5:1, 2:1 4:1 o 10:1 o viceversa.

Il modo di miscelazione può essere realizzato manualmente prelevando il  
20 materiale da un tubetto o da un cartuccia munita di miscelatore statico oppure, alternativamente, mediante un estrusore/miscelatore automatico.

Le componenti A e B sono costituite da diorganopolissilossani aventi gruppi terminali triorganosilossi in cui almeno uno dei tre gruppi radicali è un gruppo  
vinile.

25 Polimeri di questo tipo sono preferibilmente descritti con la formula (I):



dove  $\text{R}^1$  ed  $\text{R}^2$  rappresentano un radicale idrocarburico monovalente sostituito o non sostituito.

In  $\text{R}^1$  ed  $\text{R}^2$  possono essere presenti doppi legami.

5 Esempi di gruppi  $\text{R}^1$  ed  $\text{R}^2$  sono il radicale: metile, etile, fenile, vinile o 3,3,3-trifluoropropile.

Il radicale preferito è il metile il quale può essere presente con altri radicali.

Il valore del numero intero  $m$  è tale che la viscosità del polimero a 23°C. sia compreso tra 50 cP fino a 1.000.000 di cP.

10 Le viscosità preferite sono tra 200-100.000 cP.

Possono essere presenti, con funzione di plastificante, olii siliconici di diversa viscosità non contenenti gruppi vinilici.

Specificatamente, il componente A comprende inoltre un catalizzatore di idrosililazione.

15 Detto catalizzatore, può essere l'acido cloroplatinico o un complesso silossanico del Pt.

Alternativamente, il catalizzatore può essere un metallo come il Rh o il Pd.

Il contenuto di platino metallico è compreso tra 5 e 500 ppm, preferibilmente è circa 100 ppm

20 Il componente (B) comprende inoltre un reticolante. Detto reticolante è un organopolissilossano contenente almeno tre atomi di silicio Si legati ad un atomo di idrogeno per molecola. La viscosità del reticolante è compresa tra 5 e 1000 cP; preferibilmente è compresa tra 15 e 300 cP.

Il contenuto di SiH nel componente B è compreso tra 0,2 e 10 mmoli/g; 25 preferibilmente è compreso tra 1,5 e 3 mmoli/g.



Il contenuto complessivo di SiH nel componente B dev'essere tale da garantire la completa reazione di tutti i vinili presenti nel componente A e B ed, inoltre, il reticolante può essere presente anche in leggero eccesso.

Preferibilmente, nel componente A e B possono essere presenti polisilossani lineari o ciclici contenenti un'alta concentrazione di vinili. La presenza di tali polisilossani lineari o ciclici contenenti un'alta concentrazione di vinili ha la funzione di regolare la reattività del platino presente nel componente A.

Altri prodotti che possono essere presenti sia in A che in B sono pigmenti e coloranti, aromi, tensioattivi tipo copolimeri polisilossano-polietero o alchil fenolo etossilato.

Un'altro componente importante è rappresentato dal filler. Il filler può essere scelto tra gli: "extending fillers" con funzione di riempimento, scorrevolezza e aspetto; e "reinforcing fillers" con funzione rinforzante.

Mentre i primi, gli "extending fillers", sono cariche minerali con superficie BET minore di  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  come ad esempio il quarzo, carbonato di calcio, farina fossile, ossido di ferro, silicati di alluminio ed allumina; i secondi, i "reinforcing fillers", sono costituiti da silice pirogenica (fumed silica) o precipitata con superficie BET molto alta e generalmente silanizzate.

Tutte le componenti sopra citate devono essere combinate tra loro in maniera specifica in modo tale da realizzare un materiale da impronta, rappresentato da un silicone bicomponente reticolabile per addizione, avente le necessarie caratteristiche reologiche, meccaniche, di biocompatibilità e sterilità tali da poter essere validamente impiegato in implantologia.

Le caratteristiche reologiche e di fluidità, considerata la molteplicità di situazioni cliniche, non possono derivare da un unico materiale ma tutte le

problematiche e le diverse tecniche possono essere risolte con una combinazione di materiali a diversa viscosità.

Inoltre, è necessario che il materiale da impronta, oggetto della presente invenzione, sia anche radio-opaco.

5 Vantaggiosamente, per realizzare tale radiopacità vengono utilizzate cariche insolubili ad alta densità.

In pratica, l'insolubilità e quindi la biocompatibilità di dette cariche dev'essere tale da impedire che vi sia il trasporto all'interno dei tessuti.

Nel brevetto US 4,584,326 e US 4,579,879 vengono impiegati come sostanze  
10 radioopache delle sostanze plastificanti a base di di-iodo e tetraiodo benzoati. Detti prodotti non sono accettabili per la facilità con cui possono essere ceduti dal materiale d'impronta ed essere quindi trasportati nell'organismo.

Un aspetto molto importante da considerare nella scelta della sostanza radio-opaca è la compatibilità con i siliconi per addizione e la compatibilità con i  
15 tessuti cellulari.

La concentrazione di dette cariche insolubili dev'essere tale da permettere una buona schermatura, nelle condizioni di esposizione normalmente ottenibili in uno studio odontoiatrico, a bassi spessori e con un contrasto sufficiente nei confronti dei tessuti molli, ossei e dentina.

20 La concentrazione è compresa dal 10% al 70% in peso, rispetto al peso totale del materiale da impronta.

Una concentrazione inferiore al 10% non fornisce un buon effetto schermante.

Alternativamente, una concentrazione superiore al 70% fornisce valori di viscosità indesiderati e, allo stesso tempo, tali da rendere il materiale da  
25 impronta inadeguato all'applicazione in implantoprotesi.

Vantaggiosamente, la concentrazione di dette cariche insolubili è compresa da 20 a 60% in peso.

Tra le cariche insolubili possono essere utilizzati metalli finemente divisi come zinco, tungsteno, argento, itterbio, ittrio, gadolinio, zirconio, stronzio, tantalio, niobio, molibdeno, lantanio, polveri di leghe di questi metalli; i loro ossidi come ittrio ossido, bismuto ossido, itterbio ossido, tungsteno ossido, niobio ossido, tantalio ossido, molibdeno ossido, zirconio ossido; i loro solfati come bario solfato e stronzio solfato; i loro carbonati come bismuto ossicarbonato, stronzio carbonato; altri composti come bismuto ossicloruro, tungstato di calcio, carburo di tungsteno, carburo di tungsteno, carburo di molibdeno, carburo di niobio, carburo di tantalio e carburo di zirconio.

Dette cariche insolubili sono scelte tra le sostanze di colore bianco e di facile reperibilità come ad esempio: solfato di bario, ossido di zirconio, carbonato di bismuto, ossido di bismuto, ossicloruro di bismuto e ossido di tungsteno.

Le caratteristiche vantaggiose del materiale da impronta, oggetto della presente invenzione, sono: bilancio tra elasticità e rigidità, fluidità e viscosità adeguate all'impiego, biocompatibilità, un colore di contrasto con l'ambiente del cavo orale (in modo da rendere più facile l'individuazione visiva) e la radio-opacità.

Un'altra caratteristica importante, per un'applicazione nella quale sono presenti delle ferite aperte, è quella della sterilità del materiale impiegato e degli accessori che permettono l'applicazione.

La sterilizzazione dei materiali può essere effettuata mediante calore o con radiazioni.

Una sterilizzazione condotta mediante bollitura a 100 °C per 30' minuti permette di eliminare microbi patogeni e batteri ad eccezione di alcune

endospore.

Una sterilizzazione condotta mediante autoclave a 121 °C per 15 minuti consente di eliminare anche le endospore.

Una sterilizzazione condotta a secco a 160 °C per due ore o, 170 °C per un'ora  
5 potrebbe creare problemi agli imballi in materiale plastico generalmente impiegati

Un sistema che consente la sterilizzazione negli imballi finiti è la sterilizzazione con raggi gamma con una dose di raggi compresa tra 1,5 e 4,5 kGray uccide la maggior parte dei batteri patogeni. Dosi tra 10 e 45 kGray inattiva le spore ed i  
10 virus ma possono danneggiare il materiale di impronta. La dose di irradiazione deve quindi essere tale da ridurre la carica batterica, penetrando in tutto il materiale, senza danneggiare il prodotto fisicamente e/o alterare le proprietà organolettiche.

Altre tecniche, però non molto diffuse, utilizzano il fascio di elettroni che ha uno  
15 scarso poter di penetrazione ed i raggi X.

Pertanto, il materiale da impronta può essere sottoposto ad un procedimento di sterilizzazione.

Vantaggiosamente, il materiale oggetto della presente invenzione, consente di individuare eventuali frammenti, accidentalmente inglobati nei tessuti molli,  
20 esaminando le radiografie, effettuate successivamente alla realizzazione dell'impianto, per accertarsi della corretta realizzazione. Tali frammenti non hanno uno spessore definito e possono essere anche sottilissimi. Per tale ragione la ricerca di un radio-opacizzante si è concentrata su quelli maggiormente efficaci a bassi spessori. Sono stati valutati spessori fino a 50 µm.

25 Una realizzazione della presente invenzione si riferisce ad un procedimento per

la preparazione del materiale comprendente una fase in cui la carica insolubile radio-opacizzante viene addizionata alla componente A e/o B e, successivamente dette componenti vengono miscelati tra loro al momento dell'impiego secondo gli insegnamenti noti all'esperto del settore. Variabili di  
 5 processo sono alla portata del tecnico il quale, in funzione delle caratteristiche del materiale, potrà adottarle senza alterare le prestazioni richieste.

### ESEMPI

Gli esempi che seguono sono del tutto indicativi ed illustrativi e non costituiscono in alcun modo una limitazione.

10 In base alla normativa ISO 4049 la comparazione di radiopacità è stata effettuata con delle striscioline di alluminio di spessore 0,20 - 0,11 - 0,06 mm. Ad uno strumento radiografico classico si è preferito uno strumento digitale Planmeca modello Prostyle Intra per radiografie endorali dotato di tubo RX Toshiba modello D071/SB. Le condizioni di esposizione sono state di 66 KV, 8mA e  
 15 0,03 s ad una distanza di 200 mm. Al di sotto del sensore è stata posto un piano di vetro. Le immagini ottenute sono state elaborate al computer con il programma Photoshop prodotto da Adobe.

Al colore più chiaro e maggiormente contrastato rispetto al fondo corrisponde la maggiore radiopacità.

20 Le varie componenti possono essere miscelate con una mescolatore di tipo planetario dotato di giranti con geometria e configurazioni adeguate alle viscosità dei prodotti che si vuole ottenere.

Una volta preparate le componenti A e B, le stesse vengono miscelate manualmente o incartucciate e, successivamente, miscelate con un miscelatore  
 25 statico. Le striscioline di diverso spessore sono ottenute con l'aiuto di una pressa

idraulica e di stampi di spessore noto.

Le percentuali sono intese come percentuali in peso. Il catalizzatore al platino viene impiegato come soluzione in polimero siliconico all'1%.

#### Esempio 1

5 La componente A è così composta:

polidimetilsilossano 1000 cP 12%, polidimetilsilossano 20000 cP 9%, quarzo micronizzato 15%, silicato di alluminio 17,3%, vetro sodico polvere 46%, catalizzatore al platino 0,7%, in totale 100% di componente A.

La componente B è così composta:

10 polidimetilsilossano 1000 cP 12%, polidimetilsilossano 20000 cP 8,3%, quarzo micronizzato 26,7%, silicato di alluminio 5%, vetro sodico polvere 45%, reticolante 3%, in totale 100% di componente B.

Lo scopo di tale esempio è comparativo e serve a dimostrare che, nonostante l'alto contenuto di fillers le striscioline di prodotto indurito schermano meno di  
15 striscioline di alluminio di pari spessore Tavola 1, (Fig. (1) e Fig. (2))

#### Esempio 2

La componente A è così composta:

polidimetilsilossano 200 cP 9%, polidimetilsilossano 2000 cP 13,5%, polidimetilsilossano 100000 cP 4,6%, polidimetilsilossano 20000 cP 9%, silice  
20 pirogenica silanizzata 4%, quarzo micronizzato 13%, vetro sodico in polvere 35%, silicato di alluminio 11,2%, catalizzatore al platino 0,7%.

La componente B è così composta:

polidimetilsilossano 200 cP 4,2%, polidimetilsilossano 2000 cP 8,6%, polidimetilsilossano 20000 cP 7%, reticolante 9%, silice pirogenica silanizzata  
25 3%, quarzo micronizzato 19%, vetro sodico in polvere 44,2%, argento

micronizzato 5%

L'introduzione di quantità troppo basse di polveri metalliche di elevata densità (2,5% sul vulcanizzato) non determina una schermatura sufficiente, Tavola 1 (Fig. (3)). L'aumento di concentrazione porterebbe ad un innalzamento dei costi  
 5 indesiderato.

### Esempio 3

La componente A è così composta:

polidimetilsilossano 200 cP 9%, polidimetilsilossano 2000 cP 13,5%,  
 polidimetilsilossano 100000 cP 4,6%, polidimetilsilossano 20000 cP 9%, silice  
 10 pirogenica silanizzata 4%, quarzo micronizzato 13%, vetro sodico in polvere  
 35%, silicato di alluminio 11,2%, catalizzatore al platino 0,7%.

La componente B è così composta:

polidimetilsilossano 200 cP 4%, polidimetilsilossano 2000 cP 8,2%,  
 polidimetilsilossano 20000 cP 6,4%, reticolante 8,5%, silice pirogenica  
 15 silanizzata 2,85%, quarzo micronizzato 18%, vetro sodico in polvere 42,05%,  
 bismuto ossicloruro 10%

L'introduzione di composti di peso atomico elevato in concentrazione non  
 elevate permette di ottenere una radiopacità appena sufficiente, Tavola 1 (Fig.  
 (4)).

### 20 Esempio 4

La componente A è così composta:

polidimetilsilossano 200 cP 9%, polidimetilsilossano 2000 cP 11,5%,  
 polidimetilsilossano 100000 cP 4,2%, polidimetilsilossano 20000 cP 9%, silice  
 pirogenica silanizzata 4%, vetro sodico in polvere 32%, silicato di alluminio  
 25 9,5%, bismuto subcarbonato 20%, catalizzatore al platino 0,8%.

La componente B è così composta:

polidimetilsilossano 200 cP 4,2%, polidimetilsilossano 2000 cP 8,8%,  
polidimetilsilossano 20000 cP 8%, reticolante 9%, silice pirogenica silanizzata  
3%, vetro sodico in polvere 47%, bismuto subcarbonato 20%

5 Il livello di radiopacità è migliore di quello dell'alluminio, Tavola 1 (Fig. (5)).

Esempio 5

La componente A è così composta:

polidimetilsilossano 200 cP 9%, polidimetilsilossano 2000 cP 11,5%,  
polidimetilsilossano 100000 cP 4,2%, polidimetilsilossano 20000 cP 9%, silice  
10 pirogenica silanizzata 4%, vetro sodico in polvere 32%, silicato di alluminio  
9,5%, bismuto triossido 20%, catalizzatore al platino 0,8%.

La componente B è così composta:

polidimetilsilossano 200 cP 4,2%, polidimetilsilossano 2000 cP 8,8%,  
polidimetilsilossano 20000 cP 8%, reticolante 9%, silice pirogenica silanizzata  
15 3%, vetro sodico in polvere 47%, bismuto triossido 20%

Il livello di radiopacità è migliore di quello dell'alluminio, Tavola 1 (Fig. (6)).

Esempio 6

La componente A è così composta:

polidimetilsilossano 1000 cP 12,2%, polidimetilsilossano 20000 cP 7,8%,  
20 quarzo micronizzato 6,4%, silicato di alluminio 17,3%, vetro sodico polvere  
45,8%, solfato di bario 10%, catalizzatore al platino 0,5%.

La componente B è così composta:

polidimetilsilossano 1000 cP 11,5%, polidimetilsilossano 20000 cP 8,3%,  
quarzo micronizzato 16,3%, silicato di alluminio 5,4%, vetro sodico polvere  
25 45,5%, solfato di bario 10%, reticolante 3%.



In Tavola 2 Fig.(7) si osserva l'effetto schermante.

#### Esempio 7

La componente A è così composta:

5 polidimetilsilossano 200 cP 9%, polidimetilsilossano 2000 cP 13,5%,  
polidimetilsilossano 100000 cP 4,6%, polidimetilsilossano 20000 cP 9%, silice  
pirogenica silanizzata 4%, quarzo micronizzato 13%, vetro sodico in polvere  
35%, silicato di alluminio 11,2%, catalizzatore al platino 0,7%.

La componente B è così composta:

10 polidimetilsilossano 200 cP 4%, polidimetilsilossano 2000 cP 8,2%,  
polidimetilsilossano 20000 cP 6,4%, reticolante 8,5%, silice pirogenica  
silanizzata 2,85%, quarzo micronizzato 18%, vetro sodico in polvere 42,05%,  
tungsteno ossido 10%

Il livello di radio-opacizzante del 5% non è sufficiente a dare una buona  
schermatura, Tavola 2 Fig.(8) Il risultato è inferiore a quello di una pari  
15 concentrazione di Bi ossicloruro.

#### Esempio 8

La componente A è così composta:

20 polidimetilsilossano 200 cP 9%, polidimetilsilossano 2000 cP 13,5%,  
polidimetilsilossano 100000 cP 4,6%, polidimetilsilossano 20000 cP 9%, silice  
pirogenica silanizzata 4%, quarzo micronizzato 13%, vetro sodico in polvere  
35%, silicato di alluminio 11,2%, catalizzatore al platino 0,7%.

La componente B è così composta:

25 polidimetilsilossano 200 cP 4%, polidimetilsilossano 2000 cP 8,2%,  
polidimetilsilossano 20000 cP 6,4%, reticolante 8,5%, silice pirogenica  
silanizzata 2,85%, quarzo micronizzato 18%, vetro sodico in polvere 42,05%,

tungsteno 10%

Sostituendo l'ossido di tungsteno dell'esempio 7 con tungsteno la situazione non migliora, Tavola 2 Fig.(9).

#### Esempio 9

5 La componente A è così composta:

polidimetilsilossano 200 cP 8%, polidimetilsilossano 2000 cP 15%,  
polidimetilsilossano 100000 cP 4,2%, polidimetilsilossano 20000 cP 8,3%,  
silice pirogenica silanizzata 4%, vetro sodico in polvere 10,3%, silicato di  
alluminio 9,5%, zirconio ossido 40%, catalizzatore al platino 0,7%.

10 La componente B è così composta:

polidimetilsilossano 200 cP 4,4%, polidimetilsilossano 2000 cP 9,3%,  
polidimetilsilossano 20000 cP 7%, reticolante 9,3%, silice pirogenica silanizzata  
3%, vetro sodico in polvere 27%, zirconio ossido 40%

Il livello di radiopacità è molto buono, Tavola 2 (Fig. (10)), a riprova del fatto  
15 che concentrazioni troppo basse hanno uno scarso effetto.

#### Esempio 10

Le striscioline di diverso spessore dell'esempio 9 sono state radiografate in  
sovrapposizione a tessuti molli, tessuti ossei e denti ottenendo un contrasto  
sufficiente da permetterne l'individuazione. In un test particolare un triangolino  
20 di 0,2 mm di spessore è risultato distinguibile sovrapposto a denti incisivi e  
tessuti gengivali.

#### Esempio 11

Sulla composizione dell'esempio 9 sono stati eseguiti il test di trazione in base  
al test ASTM D412-98 alla velocità di trazione di 100 mm/min, il test di  
25 deformazione alla compressione e di recupero elastico in base alla normativa

ISO 4823 (2000) a confronto con un materiale d'impronta commerciale a base di polietere e di durezza 57 Shore A. Il materiale dell'esempio 9 presenta una durezza di 62 Shore A.

Nel grafico (2) si può osservare il diverso comportamento elastico alla trazione dei due materiali (polietere 57 Shore A e materiale come da esempio 9, 62 Shore A):

Il silicone dell'esempio 9 presenta una resistenza alla trazione paragonabile a quella del polietere, ma un allungamento molto più basso prima della rottura. Ciò sta a significare una minore tendenza allo snervamento e quindi a deformazioni irreversibili.

Se a tale comportamento uniamo un recupero elastico del 98,6% e una deformazione alla compressione del 2,5% contro, rispettivamente, un 96,9 % e un 5,6 % del polietere si evince che il materiale oggetto del brevetto presenta sicuramente una maggiore indeformabilità alle sollecitazioni che si generano nella fase di estrazione dell'impronta e quindi la massima precisione nel rilevare e mantenere in posizione il transfer. Il Grafico 2 riporta l'allungamento (mm) in funzione del carico (N).

#### Esempio 12

Spiegazione del Grafico (1). Il Grafico 1 riporta la frequenza (rad/secondi) in funzione della viscosità (Pas): Il silicone dell'esempio 9 viene confrontato con un silicone commerciale mediante un test di frequency sweep eseguito con un reometro a stress controllato Rheometrics SR2000. Oltre alle diverse caratteristiche illustrate nell'esempio 11, la formulazione deve ottimizzare anche gli aspetti reologici in modo da facilitarne l'estrusione dalle cartucce e da ottimizzare la viscosità durante la presa dell'impronta.

## Esempio 13

Sulla composizione B dell'esempio 9 sono stati eseguiti dei test di resistenza alle radiazioni gamma. I campioni sono stati sottoposti ad un irraggiamento con radiazioni gamma di 5, 10 e 20 kGray. E' riportato che una dose fra 1,5 e 4,5 kGray uccide la maggior parte dei batteri patogeni ad esclusione delle spore. Nel Grafico (3) si osserva l'effetto delle radiazioni sulla viscosità del componente B. Il Grafico 3 riporta la frequenza (rad/secondi) in funzione della viscosità (Pas) di un campione non irradiato, un campione irradiato a 5 kGray, 10 kGray e 20 kGray. Le curve di viscosità sono state ottenute con un reometro a stress controllato Rheometrics SR2000. La dose di irradiazione deve tenere conto degli effetti degradativi a carico del prodotto.

## Esempio 14

Una composizione analoga all'esempio 9 è stata sottoposta ad un test di resistenza alla sterilizzazione in temperatura a 121 °C per 30 minuti. Il total working time e il setting time prima e dopo il trattamento di sterilizzazione sono stati verificati a 35 °C con un cicloviscografo Brabender seguendo le indicazioni della norma ISO 4823.

I valori rispettivamente di total working time e setting time di un minuto e ventiquattro secondi e due minuti e trenta secondi prima del trattamento sono risultati invariati.

## RIVENDICAZIONI

1 Materiale da impronta sterile e radio-opaco per l'impiego in implantoprotesi  
comprendente un primo componente A ed un secondo componente B; detti  
5 componenti A e B sono scelti tra i polimeri diorganopolisilossani aventi formula  
(I):



dove  $\text{R}^1$  ed  $\text{R}^2$  rappresentano un radicale idrocarburico monovalente sostituito o  
non sostituito; il numero intero  $m$  è tale che la viscosità del polimero a 23°C. sia  
10 compreso tra 50 cP fino a 1.000.000 di cP caratterizzato dal fatto che detto  
materiale comprende inoltre una carica insolubile radio-opacizzante..

2. Materiale secondo la rivendicazione 1, in cui la carica insolubile radio-  
opacizzante è scelta dal gruppo comprendente:

- metalli finemente suddivisi: zinco, tungsteno, argento, itterbio, ittrio,  
15 gadolinio, zirconio, stronzio, tantalio, niobio, molibdeno e lantanio;
- leghe finemente suddivise dei sopra citati metalli: zinco, tungsteno, argento,  
itterbio, ittrio, gadolinio, zirconio, stronzio, tantalio, niobio, molibdeno e  
lantanio;
- gli ossidi finemente suddivisi dei sopra citati metalli: zinco, tungsteno,  
20 argento, itterbio, ittrio, gadolinio, zirconio, stronzio, tantalio, niobio,  
molibdeno e lantanio; preferibilmente ittrio ossido, bismuto ossido, itterbio  
ossido, tungsteno ossido, niobio ossido, tantalio ossido, molibdeno ossido,  
zirconio ossido;
- solfati finemente suddivisi dei sopra citati metalli: zinco, tungsteno, argento,  
25 itterbio, ittrio, gadolinio, zirconio, stronzio, tantalio, niobio, molibdeno e

lantanio; preferibilmente bario solfato e stronzio solfato;

- carbonati finemente suddivisi dei sopra citati metalli: zinco, tungsteno, argento, itterbio, ittrio, gadolinio, zirconio, stronzio, tantalio, niobio, molibdeno e lantanio preferibilmente bismuto ossicarbonato, stronzio carbonato; ed
- altri composti come bismuto ossicloruro, tungstato di calcio, carburo di tungsteno, carburo di volframio, carburo di molibdeno, carburo di niobio, carburo di tantalio e carburo di zirconio.

3. Materiale secondo la rivendicazione 1, in cui i gruppi  $R^1$  ed  $R^2$  sono scelti tra il radicale: metile, etile, fenile, vinile o 3,3,3-trifluoropropile; preferibilmente il radicale è il metile.

4. Materiale secondo la rivendicazione 1, in cui il numero intero  $m$  è tale che la viscosità del polimero a 23 °C è compresa tra 200 e 100.000 cP.

5. Materiale secondo la rivendicazione 1, in cui detto materiale comprende inoltre olii siliconici come agenti plastificanti.

6. Materiale secondo la rivendicazione 1, in cui il componente A comprende inoltre un catalizzatore di idrosililazione.

7. Materiale secondo la rivendicazione 1, in cui il componente (B) comprende inoltre un agente reticolante.

8. Materiale secondo la rivendicazione 1, in cui detto materiale comprende inoltre un componente filler riempitivo scelto tra gli: "extending fillers" con funzione di riempimento, scorrevolezza e aspetto; e "reinforcing fillers" con funzione rinforzante.

9. Materiale secondo la rivendicazione 8, in cui gli "extending fillers" sono

scelti tra: quarzo, carbonato di calcio, farina fossile, ossido di ferro, silicati di alluminio ed allumina aventi una superficie BET minore di 50 m<sup>2</sup>/g.

10. Materiale secondo la rivendicazione 8, in cui i “reinforcing fillers”, sono scelti tra: silice pirogenica (fumed silica) o precipitata.

5 11. Procedimento per la preparazione del materiale secondo almeno una delle rivendicazioni da 1 a 10 comprendente una fase in cui la carica insolubile radio-opacizzante viene addizionata alla componente A e/o B e, successivamente dette componenti vengono miscelati tra loro al momento dell'impiego.

10 12. Uso dei polimeri di formula (I) e delle cariche insolubili radio-opacizzanti secondo almeno una delle rivendicazioni da 1 a 10 per la preparazione di un materiale da impronta sterile e radio-opaco per l'impiego in implantoprotesi.

13. Uso del materiale da impronta sterile e radio-opaco secondo almeno una delle rivendicazioni da 1 a 10 per l'impiego in implantoprotesi.

15

20

25

RIASSUNTO

La presente invenzione si riferisce ad un materiale da impronta sterile e radio-  
5 opaco. Inoltre, la presente invenzione si riferisce all'impiego di detto materiale  
in implantoprotesi.





Fig.(1) Aluminium;  
from left 0.2-0.11-0.6mm

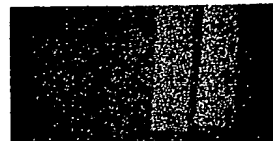


Fig.(2) Comparative example 1;  
from left 0.05-0.1-0.2mm



Fig.(3) Example 2  
from left 0.2-0.1-0.05mm



Fig.(4) Example 3  
from left 0.2-0.1-0.05mm



Fig.(5) Example 4;  
from left 0.2-0.1-0.05mm



Fig.(6) Example 5;  
from left 0.2-0.1-0.05mm

TABLE 1

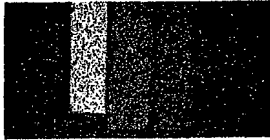


Fig.(7) Example 6  
from left 0.2-0.1-0.05mm



Fig(8) Example 7;  
from left 0.2-0.1-0.05mm

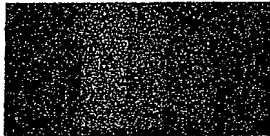
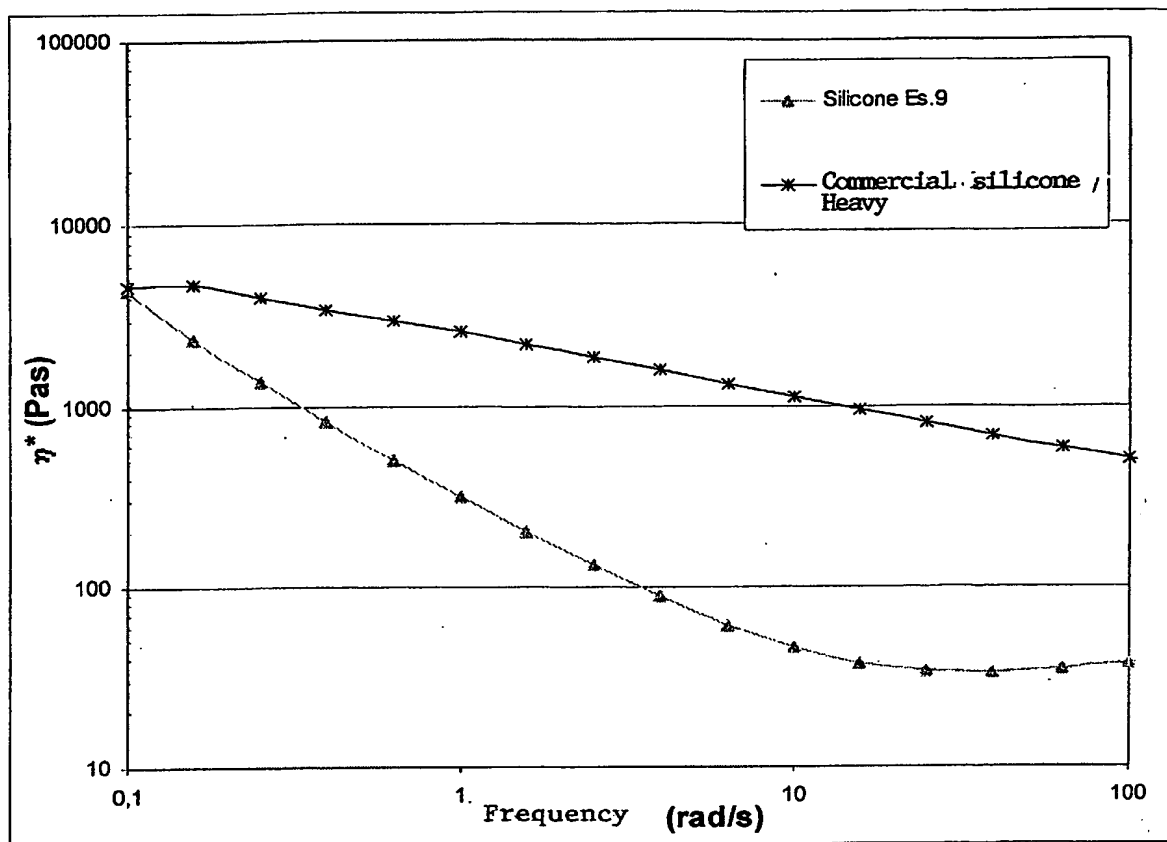


Fig. (9) Example 8  
from left 0.2-0.1-0.05mm



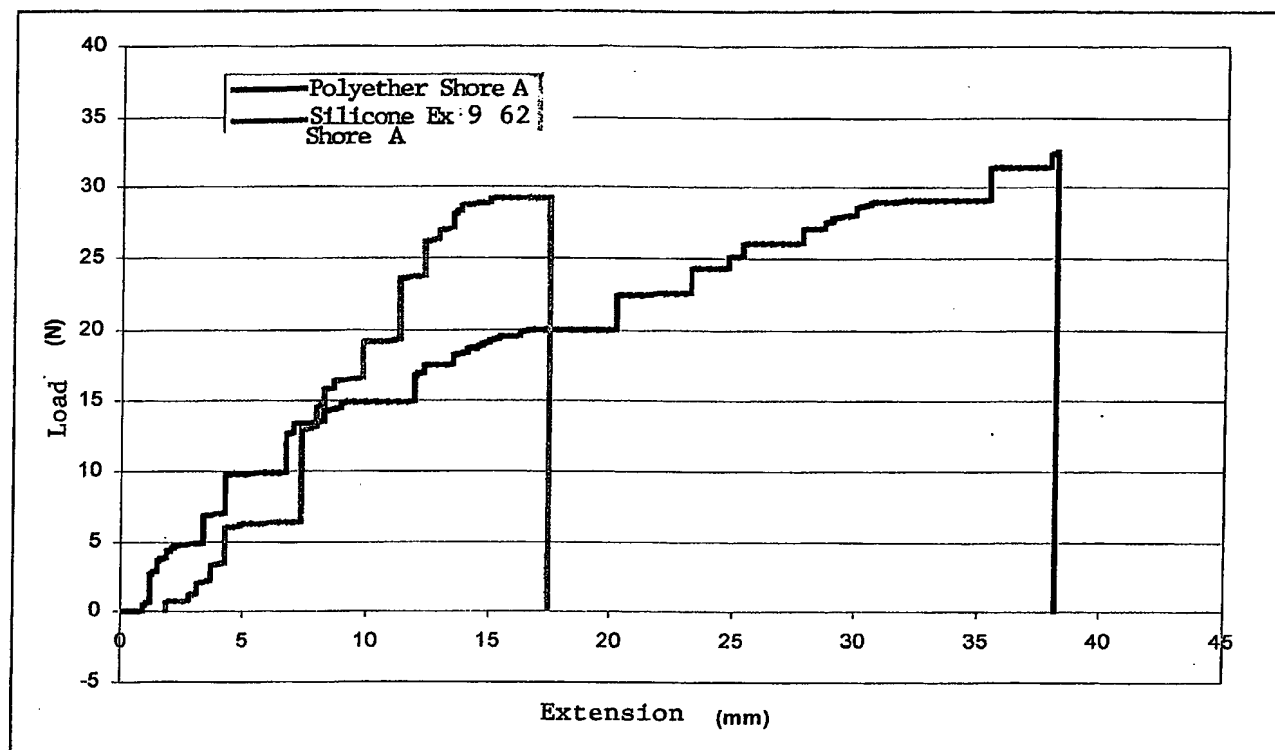
Fig. (10) Example 9;  
from left 0.05-0.1-0.2mm

TABLE 2



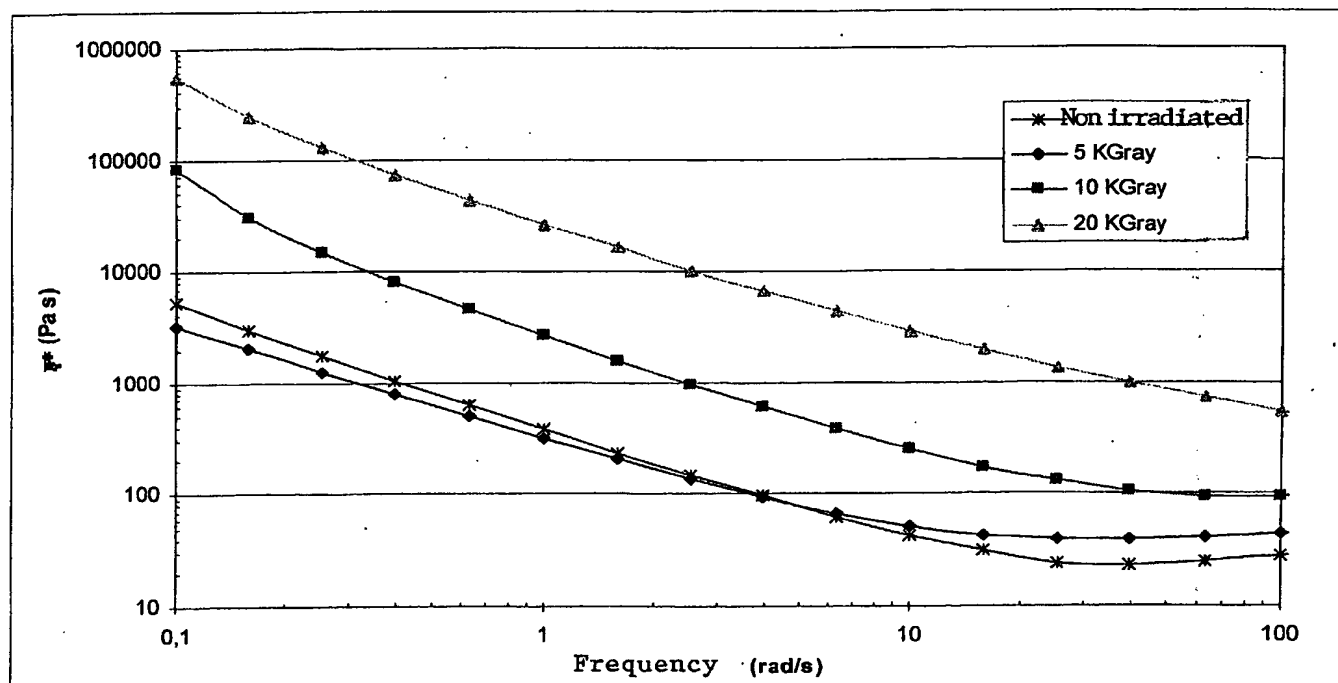
Graph 1

TABLE 3



Graph 2

TABLE 4



Graph 3

TABLE 5

